

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-335501

(43)Date of publication of application : 24.11.1992

(51)Int.Cl.

H01F 1/08
C22C 38/00
H01F 1/053

(21)Application number : 03-135458

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD

(22)Date of filing : 11.05.1991

(72)Inventor : SERA YOSHINORI
KANeko YUJI
KUBO TOMIKATSU
TOKUHARA HIROKI

(54) PERMANENT MAGNET EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a permanent magnet which can reduce the film thickness of an oxidation resistant resin layer without decreasing the corrosion resistance of an Fe-B-R-based permanent magnet body having an oxidation resistant resin layers and the adhesiveness of the resin layer.

CONSTITUTION: An Fe-B-R-based permanent magnet is spray-coated with an etching primer consisting of zinc chromate, polyvinyl butyral, or phosphoric acid to provide the magnet surface of 0.5-5 μ m thickness with an oxidation resistant film having a very dense passivation film, and is further overlaid with a resin layer of 5-60 μ m thickness. To obtain a similar corrosion resistance to that in the prior art case of overlaying a forming treatment film with an oxidation resistant resin layer, the film thickness of an oxidation resistant resin layer which overlays the etching primer layer can be reduced to 1/2 or less resulting in suppression of decreases in output of a magnetic circuit.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-335501

(43) 公開日 平成4年(1992)11月24日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|---------|---------|--------------|--------|
| H 0 1 F 1/08 | B | 7371-5E | | |
| C 2 2 C 38/00 | 3 0 3 D | 7325-4K | | |
| H 0 1 F 1/053 | | 7371-5E | H 0 1 F 1/04 | H |

審査請求 未請求 請求項の数2(全8頁)

(21) 出願番号 特願平3-135458

(22) 出願日 平成3年(1991)5月11日

(71) 出願人 000183417

住友特殊金属株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72) 発明者 瀬良 芳憲

兵庫県養父郡養父町大藪1062 近畿住特電
子株式会社内

(72) 発明者 金子 裕治

大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住
友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72) 発明者 久保 富活

大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住
友特殊金属株式会社山崎製作所内

(74) 代理人 弁理士 押田 良久

最終頁に続く

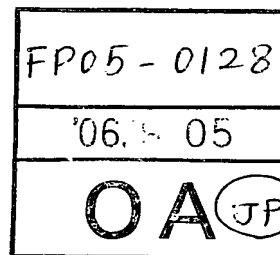
(54) 【発明の名称】 耐食性のすぐれた永久磁石

(57) 【要約】

【目的】 耐酸化性樹脂層を有するFe-B-R系永久磁石体の耐食性および樹脂層の密着性を低下させることなく、耐酸化性樹脂層の膜厚を薄くできる永久磁石の提供。

【構成】 Fe-B-R系永久磁石にジンクロメート、ポリビニルブチラール、リン酸等の組成からなるエッチングプライマーをスプレー塗布して、0.5~5μm厚みの磁石表面に極めて緻密な不動態化被膜を有する耐酸化性被膜を設け、さらに5~60μm厚みの樹脂層を積層する。

【効果】 従来の化成処理被膜の上に耐酸化性樹脂を積層した場合と同様の耐食性を得るのにエッチングプライマー層上に積層する耐酸化性樹脂層の膜厚を1/2以下にすることができ、磁気回路の出力低下を押さえることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 主相が正方晶相からなるFe-B-R系永久磁石において、その表面に耐酸化性被膜としてエッチングプライマー層を有することを特徴とする耐食性のすぐれた永久磁石。

【請求項2】 主相が正方晶相からなるFe-B-R系永久磁石において、その表面に耐酸化性被膜としてエッチングプライマー層を有し、さらに樹脂層を積層被膜してなることを特徴とする耐食性のすぐれた永久磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、耐食性を改善した高磁石特性を有するFe-B-R系永久磁石に係り、磁石表面にエッチングプライマーによる耐酸化性被膜を有し、密着性および耐食性を低下させることなく耐酸化性樹脂層の膜厚を薄くできる耐食性のすぐれたFe-B-R系永久磁石に関する。

【0002】

【従来の技術】今日、高性能永久磁石として代表的なFe-B-R系永久磁石（特開昭59-46008号）は、三元系正方晶化合物の主相とRリッチ相を有する組織にて高磁石特性を発現し、現在では工業的規模の量産において安定して、 iH_c が25kOe以上、 $(BH)_{max}$ が40MGoe以上と従来の高性能希土類コバルト磁石と比較しても、格段に高い高性能を発揮する。また、用途に応じて選定された種々の磁石特性を発揮するよう、種々組成のFe-B-R系永久磁石が提案されている。

【0003】しかしながら、上記のすぐれた磁石特性を有するFe-B-R系永久磁石は主成分として、空气中で酸化あるいは水酸化し次第に酸化物あるいは水酸化物を生成し易い希土類元素及び鉄を含有するため、Fe-B-R系永久磁石を磁気回路に組込んだ場合に磁石表面に生成する酸化物あるいは水酸化物により、磁気回路の出力低下及び磁気回路間の磁性のばらつきを惹起し、また、表面に生成した酸化物の脱落による周辺機器への汚染の問題があった。

【0004】上記のFe-B-R系永久磁石の耐食性の改善のため、出願人は先に磁石体表面に耐酸化性樹脂層を有する永久磁石（特開昭60-63901号）および磁石体表面に化成処理を施してリン酸塩被膜またはクロム酸塩被膜等を被着した永久磁石（特開昭60-63903号）または前記化成被膜上に、スプレー法、浸漬法、または電着法にて、耐酸化性樹脂層を被着した永久磁石（特開昭60-63902号、特開昭61-130453号）を提案した。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記の耐酸化性樹脂層のみを有する永久磁石は、樹脂層と磁石体の密着性が十分でなく、さらに化成被膜上に耐酸化性樹脂層

を形成した場合、樹脂層との密着性は改善され、耐食性も向上するが、Fe-B-R系永久磁石は非常に活性であり、工業的には湿式処理である化成処理中に磁石体の腐食が進行する問題、あるいは化成被膜の生成量にばらつきが生じ、化成被膜上に耐酸化性樹脂層を形成させた後の耐食性にばらつきが生じ、最終的に要求される耐食性を得るために耐酸化性樹脂層が厚くなり、該樹脂層が磁気回路上のギャップとなり、磁気回路の出力が低下する等の問題があった。

10. 【0006】この発明は、耐酸化性樹脂層を有するFe-B-R系永久磁石体の耐食性および樹脂層の密着性を低下させることなく、耐酸化性樹脂層の膜厚を薄くできる永久磁石の提供を目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】この発明は、主相が正方晶相からなるFe-B-R系永久磁石において、その表面に耐酸化性被膜としてエッチングプライマー層を有することを特徴とする耐食性のすぐれた永久磁石である。

20. 【0008】またこの発明は、主相が正方晶相からなるFe-B-R系永久磁石において、その表面に耐酸化性被膜としてエッチングプライマー層を有し、さらに樹脂層を積層被膜してなることを特徴とする耐食性のすぐれた永久磁石である。

【0009】

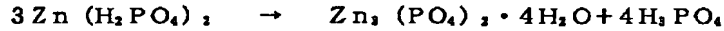
【作用】この発明は、耐酸化性樹脂層を有する主相が正方晶相からなるFe-B-R系永久磁石の耐食性および耐酸化性樹脂層と磁石体との密着性を低下させることなく、耐酸化性樹脂層の膜厚を薄くすることを目的に、リン酸塩あるいはクロム酸塩等による化成処理に代わる下地処理法について種々検討した結果、スプレー法、ハケ塗り法、浸漬法にて磁石体表面をエッチングプライマーで被覆することにより、主としてエッチングプライマー中に含まれているポリビニルブチラール樹脂、リン酸、クロム酸亜鉛等のうちリン酸やクロム酸亜鉛等が磁石体と反応し、正方晶及び粒界相の表面にFe及びRのリン酸塩からなる極めて緻密な不動態化被膜とともに、Crのリン酸塩、リン酸亜鉛被膜が形成され、さらにこれらの被膜を覆うが如く接着力の非常に強いポリビニルブチラール被膜が形成され、磁石体の耐食性が著しく改善されることを知見した。

40. 【0010】さらに上記のエッチングプライマー層に耐酸化性樹脂を積層することにより、すぐれた密着性を有し、極めて耐食性のすぐれた永久磁石体が得られ、樹脂層の密着性および耐食性を低下させることなく耐酸化性樹脂層の膜厚を薄くできることを知見し、この発明を完成した。

【0011】詳述すると、従来の化成処理はFe-B-R系永久磁石の主成分であるFe及びRが化成処理液中に溶出することにより化成被膜が形成される。例えばリン酸亜鉛処理の場合、磁石表面の正方晶や粒界相からF

3

e及びRが溶出して化成処理液中の H_3PO_4 を消費し、磁石表面と化成溶界面のpHが上昇するため消費した H_3PO_4 を補充しようとして、下記式のように $Zn(H_2PO_4)_2$ が分解し、不溶性リン酸亜鉛 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$



従って、磁石表面に露出した正方晶及び粒界相の表面は化学的に不動態化されるのではなく、単に $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ が被着するだけである。従来の化成処理被膜は磁石表面が不動態化されないだけでなく、被膜がうろこ状に被着するため被膜間に隙間があり、化成被膜のみでは十分な耐食性が得られない。この析出被着したリン酸亜鉛被膜上に樹脂層を設けた場合、樹脂層の磁石表面に対する密着性が前述のリン酸亜鉛被膜を介して向上し、リン酸亜鉛処理を行わずに樹脂層を設けた場合に比較して、耐食性が向上すると考えられている。

【0012】ところがこの発明では、Fe-B-R系永久磁石体表面にエッチングプライマーを被着させることにより、磁石表面に露出した正方晶及び粒界相の表面が、エッチングプライマー中に含まれている H_3PO_4 と反応し、化学的に安定な $FePO_4 \cdot xH_2O$ 、 $RPO_4 \cdot xH_2O$ が被膜が形成されて磁石表面が不動態化される。すなわち、従来の化成処理では前述のFe及びRのリン酸塩が化成処理液中に沈殿するが、この発明では正方晶及び粒界相の表面に緻密な不動態化被膜が生成されることに大きな違いがあり、特にFe-B-R系永久磁石の腐食しやすい希土類元素を不動態化する効果が大いと考えられる。特に腐食形態が粒界優先腐食である焼結磁石の場合には、エッチングプライマーにより正方晶表面だけでなく粒界相表面が不動態化されるため、粒界優先腐食の抑制効果が著しく、実施例に示す如く、極めて耐食性のすぐれた永久磁石体を得られ、密着性および耐食性を低下させることなく耐酸化性樹脂層の膜厚を薄くできることを確認した。またこの発明では、正方晶及び粒界相の表面に上記のFe及びRのリン酸塩被膜とともに、Crのリン酸塩、リン酸亜鉛被膜が形成され、さらにこれらの被膜を覆うが如く接着力の非常に強いポリビニルブチラール被膜が形成されるため、すぐれた防錆力を発揮するものと考えられ、焼結磁石、ボンド磁石などのいずれの形態の磁石にも同様の作用効果を発揮すると考えられる。

【0013】また、この発明は、エッチングプライマー層上に、スプレー法、浸漬法、蒸着法等により耐酸化性樹脂を被覆することにより、さらに高い耐食性を有するFe-B-R系永久磁石を得ることができる。すなわち、従来のリン酸塩、クロム酸塩等による化成処理被膜の上に耐酸化性樹脂を順次積層して得られたFe-B-R系永久磁石と同様の耐食性を得る場合、エッチングプライマー層上に積層する耐酸化性樹脂層の膜厚を1/2

4

*・ $4H_2O$ が磁石表面に析出固着、一部は $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ として析出固着する。同時に溶出したFe及びRイオンは難溶性の $FePO_4 \cdot xH_2O$ 、 $RPO_4 \cdot xH_2O$ として化成処理液中に沈殿する。

以下にすることができ、磁石体を磁気回路に組み込んだ場合樹脂層によるギャップが減少し、磁気回路の出力低下を押さえることができる。

10 【0014】この発明において、Fe-B-R系永久磁石は、組成がFe-B-Rの三元系、あるいはさらに用途や要求される特性に応じてCoや各種添加元素を含有し主相が正方晶相から構成されれば、焼結磁石あるいはボンド磁石などのいずれの形態であっても適用できる。また、Fe-B-R系磁性材粉の製造方法も公知の所要組成のR-Fe-B系合金を溶解し鋳造後に粉砕する溶解・粉砕法、合金や箔を水素で崩壊させる水素粉砕法、Ca還元にて直接粉末を得る直接還元拡散法、所要のR-Fe-B系合金を溶解しジェットキャスターでリボン箔を得てこれを粉砕・焼鈍する急冷合金法、所要のR-Fe-B系合金を溶解し、これをガスアトマイズで粉末化して熱処理するガスアトマイズ法、所要原料金属を粉末化したのち、メカニカルアロイングにて微粉末化して熱処理するメカニカルアロイ法等の各種製法で得ることができる。

30 【0015】この発明において、Fe-B-R系永久磁石表面に被覆させるエッチングプライマーとしては、例えばJIS K5633に示される品質を有する主剤、添加剤を、要求される被膜条件等に応じてその種類や量を適宜選定するとよい。例えば主剤としてポリビニルブチラール樹脂、クロム酸亜鉛及び所定の溶剤、添加剤としてリン酸、水及び所定の溶剤等が選定され、また溶剤としてイソプロピルアルコール、メタノール、トルエン、メチルイソブチルケトン、ブタノール等、さらに顔料等を適当量配合することによりこの発明の目的を達成できる。特に配合後のエッチングプライマーは少なくとも、

40 ポリビニルブチラール樹脂 20%~70%
ジクロクロメート(クロム酸亜鉛) 1%~12%
リン酸 1%~12%
(wt%)

を主成分とした場合が有効であり、さらに被膜特性に応じて所定量のフェノール樹脂、クロム酸鉛の含有等も有効である。

50 【0016】エッチングプライマーの被覆方法としては、スプレー法、浸漬法、ハケ塗り法等により塗布するが、特にその膜厚が薄く、膜厚のコントロールに優れるスプレー法が最も好ましい。塗布後の乾燥方法は常温中で自然乾燥するものであるが、乾燥時間短縮のため30℃~300℃の温度において3分~90分の加熱乾燥を

5

行なってもよい。乾燥後のエッチングプライマー層の厚さは $0.5\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ で、 $0.5\mu\text{m}$ 未満では耐食性の改善が不十分であり、 $5\mu\text{m}$ を超えるエッチングプライマー層を設けても $0.5\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ と同様の耐食性しか得られず、好ましくは $1\mu\text{m}$ ～ $3\mu\text{m}$ である。

【0017】この発明において、エッチングプライマー層上に積層する樹脂としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂、ビニル樹脂、フッ素樹脂等の合成樹脂あるいはこれらの複合樹脂であればよい。かかる樹脂層は、同一樹脂の単層や重ね塗りのほか、異種樹脂の積層、樹脂種と塗布方法を種々組合せた積層樹脂など、磁石用途や要求される耐食特性に応じて、適宜選定されることが望ましい。

【0018】また、防錆、塗膜補強改善の目的で、Cr、Mo、Ti、Mg、Fe、Zn、Pb、Si、Al、Co、Zr、P、Cu、Sn、Mn等の酸化物微粉あるいは金属複合化合物微粉、あるいはクロム酸亜鉛、鉛丹などの防錆用顔料、あるいはステンレス鋼、Al、Zn、Ti、Zr、V、Nb、Co、Mo、W、Mn、Co、Ni等の金属および合金の薄片を含有してもよく、あるいはベンゾトリアゾール、シラン系カップリング剤などを含有するものでもよい。

【0019】また、 80°C 以上の高温で磁石体が使用される用途に対しては、耐熱性を付与するため、あるいは磁石体を磁気回路に自動組立てする場合に重要となる磁石体の滑り性を改善するために、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルサルファイド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、エポキシフェノール樹脂等に、添加材として、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、グラファイト、四フッ化エチレン樹脂等を単一添加又はあるいは複合添加した樹脂層を積層被覆してもよい。

【0020】また、この発明において、積層する樹脂層の被覆方法としては、スプレー法、浸漬法、ハケ塗り法等により塗布したのち、焼き付けるものであり、その膜厚は $5\mu\text{m}$ ～ $60\mu\text{m}$ がよく、 $5\mu\text{m}$ 未満では耐食性の改善が不十分であり、 $60\mu\text{m}$ を超えると寸法精度が悪くなるだけでなく、磁気回路上のギャップが増加し、磁気回路の出力が著しく低下し、好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下がよく、膜厚コントロール性に優れにスプレー法が最も好ましい。

【0021】

【実施例】

実施例1

出発原料として、純度99.9%の電解鉄、フェロボロン、純度99.7%以上のNd、Dyを使用し、これら

6

を配合後高周波溶解し、その後水冷銅鑄型に鑄造し、 $14\text{Nd}-0.5\text{Dy}-7\text{B}-\text{残Fe (at\%)}$ なる組成の鑄塊を得た。その後インゴットを粗粉碎、次に微粉碎し、平均粒度 $3\mu\text{m}$ の微粉末を得た。この微粉末を 12kOe の磁界中で配向し、磁界と直角方向に 1.5ton/cm^2 の圧力で成形した。得られた成形体を 1100°C 、2時間、Arガス中の条件で焼結し、その後 500°C 、1.5時間の時効処理を施して、Fe-B-R系焼結永久磁石を作製した。得られた焼結永久磁石から、長さ 20mm ×幅 15mm ×厚み 5mm 寸法に試験片を切り出した。得られた試験片を洗浄して乾燥した後、ポリビニルブチラール樹脂40wt%、ジnkクロメート6wt%、リン酸4wt%、水2wt%、残部がイソプロピルアルコール、トルエン、メタノール、メチルイソブチルケトンからなるエッチングプライマーを、スプレーを使用して塗布し、室温にて自然乾燥後、層厚 $2\mu\text{m}$ のエッチングプライマー層を設けた。

【0022】実施例2

実施例1と同一組成、同一製造条件で得られた試験片を洗浄して乾燥した後、ポリビニルブチラール樹脂25wt%、ジnkクロメート3wt%、リン酸8wt%、水2wt%、残部がイソプロピルアルコール、トルエン、メタノール、メチルイソブチルケトン、ブタノールからなるエッチングプライマーを、スプレーを使用して塗布し、室温にて自然乾燥後、層厚 $1\mu\text{m}$ のエッチングプライマー層を設けた。

【0023】実施例3

実施例1と同一組成、同一製造条件で得られた試験片を洗浄して乾燥した後、ポリビニルブチラール樹脂60wt%、フェノール樹脂6wt%、ジnkクロメート4wt%、クロム酸鉛1wt%、リン酸4wt%、水2wt%、残部がイソプロピルアルコール、トルエン、メチルイソブチルケトンからなるエッチングプライマーを、スプレーを使用して塗布し、室温にて自然乾燥後、層厚 $3\mu\text{m}$ のエッチングプライマー層を設けた。

【0024】比較例1

実施例1と同一組成、同一製造条件にて得られた試験片を、亜鉛4.6g/l、リン酸根17.8g/lのリン酸塩溶液にて、 75°C 、3分間の浸漬処理を行ない、水洗後乾燥し、膜厚 $2\mu\text{m}$ の化成被膜を設けた。実施例1～3と比較例1で得られた試験片を 80°C 、相対湿度90%の雰囲気中に500Hr放置した後の、試験片の外観状況と、耐食性試験前後の磁石特性を表1に示す。表1から明らかなように、この発明によるFe-B-R系永久磁石は比較例に対して格段にすぐれた耐食性を有し、磁石特性の劣化がないことが判る。

【0025】

【表1】

| | 耐食性試験 後外観 | 磁石特性 | | | | | |
|--------------|--------------|------------|--------------|-------------------------------|------------|--------------|-------------------------------|
| | | 耐食性試験前 | | | 耐食性試験後 | | |
| | | Br (kG) | iHc (kOe) | (BH) _{max} (MGOe) | Br (kG) | iHc (kOe) | (BH) _{max} (MGOe) |
| 実施例 1 | 発錆無 良好 | 12.9 | 13.4 | 40.5 | 12.9 | 13.4 | 40.4 |
| 実施例 2 | 発錆無 良好 | 12.9 | 13.5 | 40.6 | 12.8 | 13.5 | 40.4 |
| 実施例 3 | 発錆無 良好 | 13.0 | 13.3 | 40.6 | 12.9 | 13.2 | 40.3 |
| 比較 例 1 | 全面 赤錆 | 12.9 | 13.5 | 40.6 | 12.5 | 13.3 | 37.8 |

【0026】実施例4

実施例1と同一組成、同一製造条件で得られた試験片を洗淨して乾燥した後、同一組成のエッチングプライマーを、同一スプレー条件で塗布し、室温にて自然乾燥し、層厚2 μ mのエッチングプライマー層を設けた試験片に、さらにエポキシ樹脂をスプレー条件を種々変えてスプレー塗装し、室温乾燥後、焼付処理をして、層厚が20 μ m、40 μ m、60 μ mの樹脂層を設けた。

【0027】実施例5

実施例1と同一組成、同一製造条件で得られた試験片を洗淨して乾燥した後、同一組成のエッチングプライマーを、スプレー条件を変えてスプレー塗布し、室温にて自然乾燥し、層厚3 μ mのエッチングプライマー層を設けた試験片に、アクリル樹脂をスプレー塗装し、室温乾燥後、焼付処理をして層厚20 μ mの樹脂層を設けた。

【0028】実施例6

実施例1と同一組成、同一製造条件で得られた試験片を洗淨して乾燥した後、同一組成のエッチングプライマーを、スプレー条件を変えてスプレー塗布し、室温にて自然乾燥し、層厚3 μ mのエッチングプライマー層を設けた試験片に、フッ素樹脂をスプレー塗装し、室温乾燥後、焼付処理をして層厚20 μ mの樹脂層を設けた。

【0029】実施例7

実施例1と同一組成、同一製造条件で得られた試験片を洗淨して乾燥した後、同一組成のエッチングプライマーを、スプレー条件を変えてスプレー塗布し、室温にて自然乾燥し、層厚3 μ mのエッチングプライマー層を設けた試験片に、ポリアミドイミド樹脂に4フッ化エチレン樹脂およびカーボンブラックを添加した樹脂をスプレー塗装し、室温乾燥後、焼付処理をして層厚20 μ mの樹脂層を設けた。

【0030】実施例8

実施例1と同一組成、同一製造条件で得られた試験片を洗淨して乾燥した後、同一組成のエッチングプライマーを、同一スプレー条件で塗布し、室温にて自然乾燥し、層厚2 μ mのエッチングプライマー層を設けた試験片に、ウレタン樹脂をスプレー塗装し、室温乾燥後、焼付処理をして層厚20 μ mの樹脂層を設けた。

【0031】実施例9

実施例1と同一組成、同一製造条件で得られた試験片を洗淨して乾燥した後、同一組成のエッチングプライマーを、同一スプレー条件で塗布し、室温にて自然乾燥し、層厚2 μ mのエッチングプライマー層を設けた試験片に、平均粒度10 μ mのMgO微粉を44vol%含有する分子量3000のエポキシ樹脂をスプレー塗装し、室温乾燥後、焼付処理をして層厚15 μ mのエポキシ樹脂層を設けた。さらに、前記エポキシ樹脂層表面に、平均粒度0.6 μ mのTiO₂微粉を25vol%含有する分子量1000のエポキシ樹脂をスプレー塗装し、室温乾燥後、焼付処理をして層厚15 μ mのエポキシ樹脂層を設けた。

【0032】実施例10

実施例1と同一組成、同一製造条件で得られた試験片を洗淨して乾燥した後、同一組成のエッチングプライマーを、スプレー条件を変えてスプレー塗布し、室温にて自然乾燥し、層厚1 μ mのエッチングプライマー層を設けた試験片に、エポキシ樹脂をスプレー塗装し、室温乾燥後、焼付処理して層厚30 μ mの樹脂層を設けた。

【0033】実施例11

実施例1と同一組成、同一製造条件で得られた試験片を洗淨して乾燥した後、同一組成のエッチングプライマーを、スプレー条件を変えてスプレー塗布し、室温にて自然乾燥し、層厚5 μ mのエッチングプライマー層を設けた試験片に、エポキシ樹脂をスプレー塗装し、室温乾燥

後、焼付処理して層厚10 μ mの樹脂層を設けた。

【0034】比較例2

比較例1と同一条件で得られた化成被膜を2 μ m有する試験片に、エポキシ樹脂をスプレー条件を種々変えてスプレー塗装し、室温乾燥後、焼付処理をして、層厚が20 μ m、40 μ m、60 μ mのエポキシ樹脂層を設けた。

【0035】比較例3

エッチングプライマー層を有する代わりに炭酸ソーダ55g/l、クロム酸ソーダ17.5g/l、珪酸ソーダ0.8g/lのクロム酸塩溶液にて、95℃7分間の浸漬処理を行ない、水洗乾燥後、膜厚3 μ mの化成被膜を設けた以外は実施例5と同様に、全く同一の条件にて20 μ mのアクリル樹脂層を設けた。

【0036】比較例4

実施例1と同一組成、同一製造条件で得られた試験片を、比較例1と同一組成のリン酸塩溶液を用い浸漬条件を変えて層厚3 μ mの化成被膜を設けた試験片に、フッ素樹脂をスプレー塗装し、室温乾燥後、焼付処理をし*

*て、層厚20 μ mの樹脂層を設けた。

【0037】比較例5

比較例3と同一条件にて得られた化成被膜3 μ mを有する試験片に、実施例7と同一条件にて膜厚20 μ mの樹脂層を設けた。

【0038】比較例6

比較例1と同一条件で得られた化成被膜を2 μ m有する試験片に、ウレタン樹脂をスプレー塗装し、室温乾燥後、焼付処理をして、層厚20 μ mの樹脂層を設けた。

【0039】実施例4～11及び比較例2～6の各試験片を80℃相対湿度90%の雰囲気中に放置して、発錆する時間および2000時間放置した後の樹脂被膜の密着強度を表2に示し、耐食試験前と2000時間放置後の磁石特性を表3に示す。密着強度試験はASTM D-3359 Method Bに基づき、1mm間隔の升目部分を粘着テープにて引っ張り、樹脂層の剥離状況（無剥離升目数/全升目数）にて評価した。

【0040】

【表2】

| | | 下地処理/膜厚 | 積層樹脂 | 発錆状況 | 樹脂被膜 |
|-----|----|----------------|-----------------|------------|---------|
| | | EP(エッチングプライマー) | 膜厚 μ m | | 密着強度 |
| 実施例 | 4 | EP/2 μ m | エポキシ20 μ m | 2000時間後無発錆 | 100/100 |
| | | EP/2 μ m | エポキシ40 μ m | 2000時間後無発錆 | 100/100 |
| | | EP/2 μ m | エポキシ60 μ m | 2000時間後無発錆 | 100/100 |
| | 5 | EP/3 μ m | アクリル20 μ m | 2000時間後無発錆 | 100/100 |
| | 6 | EP/3 μ m | フッ素20 μ m | 2000時間後無発錆 | 100/100 |
| | 7 | EP/3 μ m | PAI20 μ m | 2000時間後無発錆 | 100/100 |
| | 8 | EP/2 μ m | ウレタン20 μ m | 2000時間後無発錆 | 100/100 |
| | 9 | EP/2 μ m | エポキシ30* μ m | 2000時間後無発錆 | 100/100 |
| | 10 | EP/1 μ m | エポキシ80 μ m | 2000時間後無発錆 | 100/100 |
| | 11 | EP/5 μ m | エポキシ10 μ m | 2000時間後無発錆 | 100/100 |
| 比較例 | 2 | 化成被膜/2 μ m | エポキシ20 μ m | 500時間後発錆 | 23/100 |
| | | 化成被膜/2 μ m | エポキシ40 μ m | 800時間後発錆 | 35/100 |
| | | 化成被膜/2 μ m | エポキシ60 μ m | 1200時間後発錆 | 47/100 |
| | 3 | 化成被膜/3 μ m | アクリル20 μ m | 300時間後発錆 | 3/100 |
| | 4 | 化成被膜/3 μ m | フッ素20 μ m | 600時間後発錆 | 28/100 |
| | 5 | 化成被膜/3 μ m | PAI20 μ m | 500時間後発錆 | 11/100 |
| | 6 | 化成被膜/2 μ m | ウレタン20 μ m | 400時間後発錆 | 7/100 |

但し、PAI(ポリアミドイミド) 30* μ m(15+15 μ m)

【0041】

【表3】

| | | 磁石特性 | | | | | |
|-------------|----|------------|--------------|-------------------------------|------------|--------------|-------------------------------|
| | | 耐食性試験前 | | | 2000時間経過後 | | |
| | | Br (kG) | iHc (kOe) | (BH) _{max} (MGOe) | Br (kG) | iHc (kOe) | (BH) _{max} (MGOe) |
| 実 施 例 | 4 | 12.8 | 13.5 | 39.8 | 12.7 | 13.4 | 39.6 |
| | | 12.6 | 13.4 | 38.6 | 12.5 | 13.4 | 38.3 |
| | | 12.4 | 13.5 | 37.4 | 12.3 | 13.5 | 37.8 |
| | 5 | 12.8 | 13.6 | 39.7 | 12.7 | 13.5 | 39.5 |
| | 6 | 12.8 | 13.5 | 39.7 | 12.8 | 13.5 | 39.6 |
| | 7 | 12.8 | 13.4 | 39.7 | 12.7 | 13.3 | 39.5 |
| | 8 | 12.8 | 13.5 | 39.8 | 12.6 | 13.4 | 39.6 |
| | 9 | 12.7 | 13.4 | 39.0 | 12.7 | 13.4 | 38.9 |
| | 10 | 12.7 | 13.5 | 39.0 | 12.6 | 13.3 | 38.9 |
| | 11 | 12.8 | 13.6 | 39.9 | 12.7 | 13.5 | 39.8 |
| 比 較 例 | 2 | 12.8 | 13.5 | 39.8 | 11.3 | 13.1 | 31.0 |
| | | 12.6 | 13.5 | 38.7 | 11.5 | 13.0 | 32.2 |
| | | 12.4 | 13.6 | 37.4 | 11.6 | 13.2 | 32.7 |
| | 3 | 12.8 | 13.6 | 39.7 | 10.4 | 12.9 | 26.4 |
| | 4 | 12.8 | 13.5 | 39.7 | 11.4 | 13.1 | 31.6 |
| | 5 | 12.8 | 13.5 | 39.7 | 10.8 | 12.9 | 28.3 |
| | 6 | 12.8 | 13.4 | 39.8 | 10.5 | 12.9 | 26.9 |

【0042】実施例12

出発原料として、純度99.9%の電解鉄、フェロボロン、純度99.7%以上のNd、Coを使用し、これらを配合後高周波溶解し、その後水冷銅鑄型に鑄造し、12.5Nd-5.0Co-6.0B-残Fe(at%)なる組成の鑄塊を得た。得られた鑄塊をAr雰囲気中、単ロール法で非晶質薄体化した。この時の条件は、溶解温度1400℃、Cuロール周速度30m/sであった。この薄体をAr雰囲気中で、650℃、15分間熱処理を行ない、ディスクミルで-35meshに粉砕して原料磁性粉を得た。この磁性粉に対し、一液型液状エポキシ樹脂を3重量%混合し、成形圧6ton/cm²で成形、150℃でキュアを行ない、寸法φ20mm×厚み10mmのボンド磁石を得た。得られたボンド磁石に、実施例1と同一組成のエッチングプライマーを、

スプレー条件を変えてスプレー塗布し、室温にて乾燥後、膜厚2.5μmのエッチングプライマー層を設けた。

【0043】比較例7

実施例12と同一組成、同一製造条件で得られたボンド磁石を、カチオン電着塗料を用いて温度28℃、電圧150V、3分の条件で電着塗装を施し、水洗し、風乾後、焼付け処理を行ない、膜厚20μmの樹脂層を設けた。実施例12および比較例7により得られたボンド磁石を80℃相対湿度90%の雰囲気中に放置して、2000時間放置後の磁石体の発錆状態および耐食性試験前と2000時間放置後の磁石特性を表4に示す。

【0044】

【表4】

| | 耐食性試験後外観 | 磁石特性 | | | | | |
|-------|----------|------------|--------------|-------------------------------|------------|--------------|-------------------------------|
| | | 耐食性試験前 | | | 耐食性試験後 | | |
| | | Br (kG) | iHc (kOe) | (BH) _{max} (MGOe) | Br (kG) | iHc (kOe) | (BH) _{max} (MGOe) |
| 実施例12 | 発錆無良好 | 6.6 | 9.5 | 9.0 | 6.5 | 9.5 | 9.0 |
| 比較例7 | 全面点錆発生 | 6.5 | 9.5 | 8.9 | 5.4 | 9.4 | 6.1 |

【0045】

【発明の効果】この発明は、表1～4に明らかなように、Fe-B-R系永久磁石表面に耐酸化性被膜としてエッチングプライマー層を設けたことにより、耐食性が著しく改善され、樹脂層厚を薄くしても、80℃相対湿

度90%、2000時間という過酷な耐食性試験実施後も耐食性上何ら問題なく、また磁石特性の劣化はなく、従来磁気回路上問題となっていた樹脂層によるギャップの低減化が可能になる。

フロントページの続き

(72)発明者 徳原 宏樹

大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住
友特殊金属株式会社山崎製作所内